

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-139877

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 35/584
35/80

識別記号

F I
C 0 4 B 35/58
35/80
1 0 2 G
A

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平9-304375

(22)出願日 平成9年(1997)11月6日

(71)出願人 000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(72)発明者 山川 晃
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(72)発明者 松浦 尚
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(74)代理人 弁理士 山本 正緒

(54)【発明の名称】 断熱性窒化ケイ素系焼結体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 断熱性に優れると共に、耐熱衝撃性が高く、
しかも緻密質で耐久性にも優れた断熱性窒化ケイ素系焼
結体を提供する。

【解決手段】 平均粒径が100nm以下のSi₃N₄を
主成分とし、分散粒子としてTi化合物を含み、熱伝導
率が5W/mK以下である。更に、水中急冷法により測
定した耐熱衝撃性が600°C以上であることが好まし
い。この焼結体は、Si₃N₄粉末と金属Ti粉末をメカ
ニカルアロイング法で平均粒径50nm以下まで混合粉
碎し、得られた複合粉末をSi₃N₄の平均粒径100n
m以下で且つ相対密度が93%以上まで緻密化焼結して
製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が100nm以下の窒化ケイ素を主成分とし、分散粒子としてチタン化合物を含み、熱伝導率が5W/mK以下であることを特徴とする断熱性窒化ケイ素系焼結体。

【請求項2】 水中急冷法による耐熱衝撃性が600°C以上であることを特徴とする、請求項1に記載の断熱性窒化ケイ素系焼結体。

【請求項3】 窒化ケイ素粉末と金属チタン粉末をメカニカルアロイング法で窒化ケイ素の平均粒径が50nm以下になるまで混合粉碎し、得られた複合粉末を窒化ケイ素の平均粒径が100nm以下で且つ相対密度が93%以上まで緻密化焼結することを特徴とする、熱伝導率が5W/mK以下の断熱性窒化ケイ素系焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車部品などの機械構造部材等として有用であり、公知の窒化ケイ素焼結体に比べて熱伝導率が低く、断熱性に優れている窒化ケイ素系焼結体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化ケイ素(Si₃N₄)は、強度、破壊韌性値、耐食性、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐酸化性等においてバランスの取れた材料であるため、切削工具からエンジン部品等の広い範囲で利用されている。特に最近では、自動車エンジンやガスタービン等の構造用材料として注目を集めている。

【0003】特に緻密質のセラミックスとしては、窒化ケイ素焼結体は耐熱衝撃性が高いため、耐熱材料としても有用である。しかし、窒化ケイ素は熱伝導率が20W/mK程度と比較的高いため、断熱性が要求される部品としては必ずしも適切とは言えなかった。

【0004】断熱性セラミックス材料としては、従来から熱伝導率が低い酸化ジルコニアが一般に用いられているが、耐熱衝撃性に劣るため、信頼性が低いという問題があった。また、多孔質セラミックスは断熱性と耐熱衝撃性の両方に優れているが、気密性が得られないため又は強度耐久性が低いため、構造用材料としては信頼性が低いとされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のごとく、自動車エンジン等の構造用材料として断熱性に優れたセラミックス材料が要望されているが、現状では断熱性があり且つ耐熱衝撃性に優れたセラミックス材料が無く、結果として熱効率が低いか又は信頼性の低い部材又は機器を用いざるを得ない場合が多かった。

【0006】本発明は、かかる従来の事情に鑑み、断熱性に優れると共に、耐熱衝撃性が高く、しかも緻密質で耐久性にも優れた窒化ケイ素系焼結体、及びその製造方

法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する断熱性窒化ケイ素系焼結体は、平均粒径が100nm以下の窒化ケイ素を主成分とし、分散粒子としてチタン化合物を含み、熱伝導率が5W/mK以下であることを特徴とする。また、この断熱性窒化ケイ素系焼結体は、水中急冷法により測定した耐熱衝撃性が600°C以上であることが好ましい。

10 【0008】本発明の熱伝導率が5W/mK以下である断熱性窒化ケイ素系焼結体の製造方法は、窒化ケイ素粉末と金属チタン粉末をメカニカルアロイング法で窒化ケイ素の平均粒径が50nm以下になるまで混合粉碎し、得られた複合粉末を窒化ケイ素の平均粒径が100nm以下で且つ相対密度が93%以上まで緻密化焼結することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の窒化ケイ素系焼結体は、平均粒径が100nm以下の結晶粒で構成される窒化ケイ素からなる。また同時に、窒化ケイ素の平均粒径を100nm以下に制御することで、窒化ケイ素系焼結体の熱伝導率を5W/mK以下とすることが可能となった。尚、構造用セラミックス材料としては、熱伝導率を5W/mK以下とすることで多くの場合に必要な断熱性を確保でき、断熱部材又は断熱機器として熱効率の改善を図ることができる。

【0010】窒化ケイ素の平均粒径が100nmを越えると熱伝導率が高くなり、必要な断熱性を得ることが困難となる。その場合でも熱伝導率を10W/mK以下に抑えるためには、焼結体の気孔率を高くするか又は熱伝導率の低いガラス成分などの添加物を多く加える必要がでてくる。これらの方法は何んも、窒化ケイ素焼結体本来の耐熱衝撃性を低下させたり、耐摩耗性や機械強度等の特性を低下させることとなるので、避けるべきである。

【0011】窒化ケイ素の平均粒径を100nm以下に制御するには、後述するように窒化ケイ素と金属チタンとの複合粉末を用いて焼結体を製造する。これにより、金属チタンが焼結と同時に結晶核となって微細な窒化ケイ素粒子が析出すると共に、微細なチタン窒化物として窒化ケイ素粒子の回りに析出して、焼結過程での窒化ケイ素の粒成長を抑制することができる。焼結体中のチタン量としては、窒化ケイ素に対して5重量%未満では焼結時に微細結晶粒として析出せず、また50重量%を越えると焼結体の強度や熱衝撃性が低下するので、5~50重量%の範囲とすることが好ましい。

【0012】また、本発明の断熱性窒化ケイ素系焼結体は、窒化ケイ素本来の優れた耐熱衝撃性を維持できる。耐熱衝撃性は、高いほど部品とした場合の信頼性に優れているが、加熱した焼結体を水中に投入して強度変化を

調べる水中急冷法で測定したときの耐熱衝撃性が600°C以上であれば、実用上において何ら問題が無い。例えば1000°Cにさらされる耐熱セラミックス部品であっても、水中急冷法で600°C加熱に耐えられれば、熱衝撃による問題は起こらないことが明らかになっている。

【0013】上記本発明の窒化ケイ素系焼結体を製造するには、窒化ケイ素粉末と金属チタン粉末とをメカニカルアロイング法により混合粉碎し、窒化ケイ素粒子の平均粒径が50nm以下の複合粉末とする。窒化ケイ素粒子の平均粒径が50nmを越えると、焼結後の窒化ケイ素の結晶粒径を100nm以下とすることが難しく、緻密化も困難である。尚、上記50nm以下の平均粒径を得るために、混合時の加速度を50~200Gの範囲とすることが好ましい。

【0014】次に、複合粉末は窒素雰囲気中にて焼結し、窒化ケイ素の平均粒径が100nm以下で且つ相対密度が93%以上となるように緻密化する。この焼結の際に、前記したように金属チタンが窒化物に変化して析出する。

試料	Ti量 (wt%)	ボールミル混合条件			複合粉末 Si ₃ N ₄ (nm)	焼結温度 (°C)
		加速度(G)	時間(hr)			
1*	—	120	6	200	1400	
2	5	120	6	40	1400	
3	20	120	6	10	1400	
4	50	120	6	10	1400	
5	70	120	6	60	1400	
6*	20	2	4	400	1600	
7	20	50	8	10	1300	
8*	20	150	4	10	1900	
9*	20	100	8	15	1700	
10*	20	100	8	15	1200	

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0017】得られた各Si₃N₄焼結体について、イオンエッティングで薄膜試片を作製し、透過型電子顕微鏡を用いて母相のSi₃N₄素粒子の平均粒径を評価した。また、各Si₃N₄焼結体の相対密度、熱伝導率、水中急冷法による耐熱衝撃性をそれぞれ評価し、その結果を下記表2にまとめて示した。

【0018】

【表2】

試料	Si ₃ N ₄ (nm)	焼結体 密度 (%)	熱伝導率 (W/mK)	耐熱衝撃性	
				△T(°C)	
1*	500	97	15	800	
2	80	96	4	800	
3	30	96	2	900	
4	20	95	3	700	
5	70	94	4	500	
6*	800	95	10	900	
7	15	96	3	850	
8*	500	98	15	800	
9*	200	97	12	800	
10*	15	92	2	500	

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0019】上記の結果から分かるように、比較例の試料1はTi粉末の添加がないため、試料6は複合粉末のSi₃N₄粒径が大きいため、試料8と9は焼結温度が高いため、いずれも焼結体中のSi₃N₄の粒径が大きくなり、熱伝導率が10W/mK以上となっている。また、比較例の試料10は、焼結温度が低いために焼結体密度

*出し、窒化ケイ素の粒成長を抑制する。窒化ケイ素の平均粒径が100nmを越えると、焼結体の熱伝導率を5W/mK以下とすることが難しく、また水中急冷法による耐熱衝撃性が600°C以上の焼結体を得ることも困難となる。

【0015】

【実施例】平均粒径0.3μmのα型Si₃N₄粉末に、焼結助剤としてAl₂O₃とY₂O₃をそれぞれ1重量%添加し、更に下記表1に示す量の平均粒径5.0μmの金属性Ti粉末を添加して、ZrO₂製ライニングしたポットとZrO₂製ボールを用いたポールミルにより、表1に示す混合条件で混合粉碎を行った。得られた各複合粉末について、TEMを用いてSi₃N₄粒子の粒径を評価し、その平均粒径を表1に示した。次に、各複合粉末を1気圧の窒素雰囲気中にて表1に示す焼結温度で加圧焼結し、緻密化した。

【0016】

【表1】

が低下し、且つ耐熱衝撃性も若干低下している。

【0020】一方、本発明の各試料は、焼結体中のSi₃N₄の平均粒径が100nm以下と微細であり、いずれも5W/mK以下の熱伝導率を示すと共に、耐熱衝撃性にも優れている。しかしながら、試料5では、添加した金属Ti量が多く、また複合粉末中のSi₃N₄粒子の粒径もやや大きいので、最終的な焼結体の耐熱衝撃性が若

干低下している。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、自動車エンジン等の構造用断熱性セラミックス材料として要求される低い熱伝導率を有し、しかも耐熱衝撃性が高く、緻密質で耐久性にも優れた窒化ケイ素系焼結体を提供することができる。